

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-020632

(43)Date of publication of application : 23.01.2002

(51)Int.Cl. C08L101/00
A47K 3/00
B43K 3/00
B43L 19/00
C08K 9/02
C08L 23/00
C08L 23/12

(21)Application number : 2000-207257

(71)Applicant : KANEBO LTD
KANEBO KASEI KK

(22)Date of filing : 07.07.2000

(72)Inventor : KIMURA YOSHIKAZU

(54) ANTIBACTERIAL RESIN COMPOSITION**(57)Abstract:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a resin composition having excellent dispersibility, resistance to discoloration and antibacterial properties.

SOLUTION: The resin composition is obtained by incorporating (B) an antibacterial agent having at least one metallic ion selected from the group consisting of silver, copper, zinc, and tin which has been supported on a zeolite, and (C) an antibacterial agent having a phosphate based compound containing a silver ion as the effective component or (D) an antibacterial agent composed of a soluble glass powder containing a silver ion into (A) a resin.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 30.07.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C): 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-20632

(P2002-20632A)

(43) 公開日 平成14年1月23日 (2002.1.23)

(51) Int.Cl.	識別記号	F I	テマコード(参考)
C 0 8 L 101/00		C 0 8 L 101/00	2 D 0 0 5
A 4 7 K 3/00		A 4 7 K 3/00	Z 4 J 0 0 2
B 4 3 K 3/00		B 4 3 K 3/00	Z
B 4 3 L 19/00		B 4 3 L 19/00	B
C 0 8 K 9/02		C 0 8 K 9/02	

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 5 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2000-207257(P2000-207257)

(22) 出願日 平成12年7月7日(2000.7.7)

(71) 出願人 000000952

カネボウ株式会社

東京都墨田区墨田五丁目17番4号

(71) 出願人 000104294

カネボウ化成株式会社

大阪府大阪市北区南森町1丁目4番19号

(72) 発明者 木村 由和

大阪府大阪市北区南森町1丁目4番19号

カネボウ化成株式会社内

(74) 代理人 100104673

弁理士 南條 博道

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 抗菌性樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】 分散性、耐変色性及び抗菌性に優れた樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 樹脂(A)に、銀、銅、亜鉛および錳からなる群から選択される少なくとも1種の金属イオンをゼオライトに担持させた抗菌剤(B)と、銀イオンを含有するリン酸塩系化合物を有効成分とする抗菌剤(C)または銀イオンを含有する溶解性ガラス粉末からなる抗菌剤(D)とを配合することを特徴とする。

(2)

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 樹脂(A)に、銀、銅、亜鉛および錫からなる群から選択される少なくとも1種の金属イオンをゼオライトに担持させた抗菌剤(B)、銀イオンを含有するリン酸塩系化合物を有効成分とする抗菌剤(C)または銀イオンを含有する溶解性ガラス粉末(D)を配合した、抗菌性樹脂組成物。

【請求項2】 樹脂(A)100重量部に対して、抗菌剤(B)が0.01~10重量部、抗菌剤(C)が0.01~10重量部配合されている、請求項1記載の抗菌性樹脂組成物。

【請求項3】 樹脂(A)100重量部に対して、抗菌剤(B)が0.01~10重量部、抗菌剤(D)が0.01~10重量部配合されている、請求項1記載の抗菌性樹脂組成物。

【請求項4】 前記樹脂(A)が熱可塑性樹脂である、請求項1から3のいずれかの項に記載の抗菌性樹脂組成物。

【請求項5】 前記熱可塑性樹脂がポリオレフィンである、請求項4記載の抗菌性樹脂組成物。

【請求項6】 前記ポリオレフィンがポリプロピレンである、請求項5に記載の抗菌性樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は抗菌性樹脂組成物に関する。更に詳しくは、優れた抗菌性を有するとともに、分散性及び耐変色性に優れた抗菌性樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、消費者の清潔志向が高まり、また、高付加価値製品を追求する消費者のニーズに伴い、ボールペン、消しゴムなどの文房具、マニタなどの台所用品あるいは風呂桶などの風呂場用品などの日用雑貨品、電話機、炊飯器、冷蔵庫などの家電製品、床材、壁材などの建築資材、シーツ、パジャマ、白衣、カーテンなどの繊維製品などのあらゆる分野において抗菌化が進められている。

【0003】 抗菌化には大別して2つの方法がある。1つはプラスチック成形品、合成繊維、フィルムなどの製品の製造段階で樹脂中に抗菌剤を添加混練する方法である。この方法で得られた抗菌性製品の抗菌性は、長期間に亘って持続する。他の1つはこれらの製品を、抗菌剤を含有するコーティング剤で被覆処理する方法である。この方法で得られた抗菌性製品は、使用により被覆層が脱落するため、徐々に抗菌性が低下する傾向がある。どちらの方法を採用するは商品素材、商品の製造条件、要求特性、使用する抗菌剤の種類などにより適宜選択される。

【0004】 一方、抗菌剤は大別して有機系抗菌剤と無機系抗菌剤とに分類される。有機系抗菌剤は、人体に対

2

する安全性に不安があり、また抗菌力も十分でないものが多い。これに対し、無機系抗菌剤は銀イオンに代表される金属イオンを用いており、安全性と抗菌力に優れている。従って、一般には、上記製品には、無機系抗菌剤が配合され、使用されている。

【0005】 ところで、金属イオンを用いる無機抗菌剤の抗菌活性は、使用する金属イオンの溶出速度に依存する。金属イオンを用いる無機抗菌剤を樹脂に配合して用いる場合、金属イオンが樹脂中の触媒残渣、酸化防止剤、光安定剤などの添加剤と反応して、抗菌力を低下させると同時に、光や熱により樹脂が変色するという問題がある。

【0006】 また、射出成形、押出成形、ブロー成形などで成形される樹脂の場合にあっては、マスターバッチ成形時に抗菌剤を添加するのが一般的であるが、樹脂中及び樹脂表面に抗菌剤を効率良く分散配合させることが、抗菌性能を最大限に発揮させるには必要である。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】 そこで、光や熱により黄褐色に変色することがなく、樹脂中への分散性に優れ、優れた抗菌性を発揮する樹脂組成物が求められている。

【0008】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは上記課題を解決するべく鋭意研究の結果、特定の抗菌剤を組み合わせることで、各々の抗菌剤の欠点が補完されるとともに、各々の作用が相乗的に発揮され、上記課題が解決されることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0009】 本発明は、樹脂(A)に、銀、銅、亜鉛および錫からなる群から選択される少なくとも1種の金属イオンをゼオライトに担持させた抗菌剤(B)と、銀イオンを含有するリン酸塩系化合物を有効成分とする抗菌剤(C)または銀イオンを含有する溶解性ガラス粉末(D)を配合した、抗菌性樹脂組成物に関する。

【0010】 好ましい実施態様においては、樹脂(A)100重量部に対して、抗菌剤(B)が0.01~10重量部、抗菌剤(C)が0.01~10重量部配合されている。

【0011】 また、別の好ましい実施態様においては、樹脂(A)100重量部に対して、抗菌剤(B)が0.01~10重量部、抗菌剤(D)が0.01~10重量部配合されている。

【0012】 好ましい実施態様においては、前記樹脂(A)が熱可塑性樹脂であり、さらに好ましい態様では、この熱可塑性樹脂がポリオレフィンである。

【0013】

【発明の実施の形態】 本発明に用いられる樹脂(A)としては特に制限はなく、例えば、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、再生または半合成ポリマーなどが挙げられる。熱可塑性樹脂としては、ポリオレフィン、ポリスチレ

(3)

ン、ポリアミド、ポリエステル、ポリビニルアルコール、ポリカーボネート、ポリアセタール、ABS樹脂、アクリル樹脂、ふっ素樹脂、ポリウレタンエラストマー、ポリエステルエラストマーなどが挙げられる。熱硬化性樹脂としては、フェノール樹脂、ユリア樹脂、メラミン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂などが挙げられる。再生または半合成ポリマーとしては、レーヨン、キュブラ、アセテート、トリアセテートなどが挙げられる。

【0014】特に、ポリオレフィン³は、チーグラー・ナツタ触媒の塩素化合物系残渣(四塩化チタン、三塩化チタンなど)、難燃剤などの塩素含有添加剤(塩素化パラフィン、パークロロペンタシクロデカンなど)を含有し、抗菌剤の配合により変色し易いが、本発明に用いられる抗菌剤(B)と、抗菌剤(C)または(D)とを配合することにより、顕著に変色が抑制され、抗菌性も高まるため、本発明に用いた場合、特に顕著な効果が認められるので、本発明に用いる樹脂として好適である。

【0015】ポリオレフィンとしては、特に制限されないが、例えば、エチレン、プロピレン、ブテン-1、ヘキセン-1、4-メチルペンテン-1などの α -オレフィンの単独重合体、エチレンとプロピレンまたは他の α -オレフィンとの共重合体、もしくはこれらの α -オレフィンの2種以上の共重合体などが挙げられる。これらの中では、低密度ポリエチレン、線状低密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、高密度ポリエチレンなどのポリエチレン及びポリプロピレンが好ましい。ポリプロピレンはホモポリマーに限らず、プロピレン成分を50モル%以上、好ましくは80モル%以上含む他の α -オレフィンとのランダムまたはブロック共重合体も使用することができる。プロピレンに共重合するモノマーとしてはエチレンその他の α -オレフィンがあり、エチレンが特に好ましい。

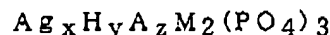
【0016】本発明に用いられる抗菌剤(B)は、銀、銅、亜鉛および錫からなる群から選択される少なくとも1種の金属イオンをゼオライトに担持させている。この抗菌剤(B)は、米国EPAのガイドラインに基づく毒性、環境に対する影響の試験でも安全性が確認されているという特徴を有するうえ、ゼオライト系であるので硬度が2~3と小さく、結晶水を含むという特徴がある。この結晶水を含む特徴によって、抗菌剤(B)は樹脂練り込み時に発熱を抑制する長所を有している反面、ポリエステルに練り込んだ場合に解重合が生じるという欠点がある。

【0017】しかし、この抗菌剤(B)の欠点は、後述の抗菌剤(C)または抗菌剤(D)と混合することで解消され、抗菌力も向上する。

【0018】このような抗菌剤(B)としては、例えば、特開昭62-241832号公報、特公昭63-28402号公報に記載された抗菌剤が挙げられる。抗菌

剤(B)の平均粒子径は、0.2~10 μ mが好ましい。より好ましくは2~5 μ mである。平均粒子径が0.2 μ m未満であるか、あるいは10 μ mを超えると、抗菌剤(C)または(D)の分散性を改良することができない。市販品としては、例えば、「商品名バクテキラ-：鐘紡株式会社製」が挙げられる。

【0019】本発明に用いられる抗菌剤(C)は、銀イオンを含有するリン酸塩系化合物を有効成分としてなる抗菌剤である。例えば、特公平6-10126号公報に記載されたものが挙げられる。好ましい抗菌剤(C)は、下記の一般式で示される化合物を有効成分とする。



(Aはアルカリ金属を、MはZr、TiまたはSnを表し、x、y、およびzはそれぞれ1未満の正数で、かつ $x+y+z=1$ である。)

【0020】この抗菌剤(C)は、抗菌剤(B)と比べて、樹脂の変色が小さく、また結晶水を持たないという利点を有するが、金属として含有するジルコニウムやチタン化合物は硬度が高く、練り込み時に製造機械の汚れを持ち込みやすい、および抗菌性がやや小さいという欠点がある。

【0021】しかし、この抗菌剤(C)の欠点は、上述の抗菌剤(B)と混合することで解消される。この抗菌剤(C)の平均粒子径は、0.3~5 μ mが好ましい。より好ましくは0.5~2 μ mである。0.3 μ m未満では、樹脂添加時における分散不良が起こりやすくなる。5 μ mを超えると、成形品の機械的物性が低下する。

【0022】本発明に用いられる抗菌剤(D)は、銀イオンを含有する溶解性ガラス粉末からなる抗菌剤である。このような抗菌剤(D)としては、例えば、特開平3-124810号公報に記載された抗菌剤が挙げられる。この抗菌剤(D)は樹脂を変色させない、結晶水を持たない、組成比の自由度が高いなどの利点を有する反面、粒子形状が不均一で、硬度が大きいため、分散性に劣り、練り込み時に製造機械の汚れを持ち込みやすいという欠点がある。しかし、この抗菌剤(D)の欠点は、上述の抗菌剤(B)と混合することで解消される。抗菌剤(D)の平均粒子径は、0.3~10 μ mが好ましい。より好ましくは0.5~2 μ mである。0.3 μ m未満では、樹脂添加時における分散不良が起こりやすくなる。10 μ mを超えると、成形品の機械的物性が低下する。

【0023】本発明の抗菌性樹脂組成物が樹脂(A)、抗菌剤(B)および(C)からなる場合、好ましくは、樹脂(A)100重量部に対して、抗菌剤(B)が0.01~10重量部、抗菌剤(C)が0.01~10重量部配合される。好ましくは抗菌剤(B)が0.01~1重量部、抗菌剤(C)が0.1~5重量部配合される。抗菌剤(B)が0.01重量部未満では分散性が改良さ

(4)

5

れにくく、一方、10重量部を超えると変色しやすくなる。また、抗菌剤(C)が0.01重量部未満では抗菌性が発揮できず、一方、10重量部を超えると分散不良となりやすく、樹脂添加混練時の汚れの持ち込み、発熱による変色が生じる。

【0024】本発明の抗菌性樹脂組成物が樹脂(A)、抗菌剤(B)および(D)からなる場合、好ましくは、樹脂(A)100重量部に対して、抗菌剤(B)が0.01~10重量部、抗菌剤(D)が0.01~10重量部配合される。好ましくは抗菌剤(B)が0.01~1重量部、抗菌剤(D)が0.01~5重量部配合される。抗菌剤(B)が0.01重量部未満では分散性が改良されにくく、一方、10重量部を超えると変色しやすくなる。また、抗菌剤(D)が0.01重量部未満では抗菌性が発揮できず、一方、10重量部を超えると分散不良となりやすく、樹脂添加混練時の汚れの持ち込み、発熱による変色が生じる。

【0025】本発明の抗菌性樹脂組成物には、熱安定性、熱成形性を更に向上させるために、酸化防止剤、タルク、マイカ、ワラストナイトなどの無機充填材、熱安定剤、光安定剤、難燃剤、可塑剤、帯電防止剤、離型剤、発泡剤、核剤などが添加されていてもよい。

【0026】本発明の抗菌性樹脂組成物は、例えば樹脂(A)が熱可塑性樹脂の場合、樹脂(A)と抗菌剤(B)と、抗菌剤(C)または抗菌剤(D)と、更に必要に応じて、酸化防止剤などの添加剤を配合し、予備混合した後、押出機で混練することにより、得られる。

【0027】

【実施例】以下、本発明を実施例及び比較例に基づいて更に詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0028】実施例1~8

樹脂(A)としてポリプロピレン樹脂100重量部に、抗菌剤(B)として、表1に記載のような、銀イオンの含有量(重量%)及び平均粒子径を異にする4種のゼオライト系抗菌剤「バクテキラー(鑑紡株式会社製)」を用い、抗菌剤(C)としてリン酸ジルコニウム系抗菌剤、および抗菌剤(D)としてガラス系抗菌剤を用いた。表1に示す割合で、抗菌剤(B)と抗菌剤(C)または抗菌剤(D)とを配合し、ヘンシェルミキサーで予

6

備混練を行い、次いで得られた混合物を押出機(50mmφ、単軸スクリー)で熔融混練してペレット化した。押出機中の樹脂温度はシリンダー後部190℃、シリンダー中部200℃、シリンダー前部220℃、ダイス220℃とした。

【0029】得られた抗菌性樹脂組成物(ペレット)の分散性、変色性及び抗菌性を下記の方法で測定・評価した。結果を表1に示す。

【0030】分散性: 抗菌剤を添加した樹脂を250℃で熔融圧着して薄膜試料を作成し、透過型光学顕微鏡で粗大粒子の大きさを計測し、以下のように評価した。

○: 20μm以上の粗大粒子 0個/mm²

△: 20μm以上の粗大粒子 1~5個/mm²

×: 20μm以上の粗大粒子 6個以上/mm²

【0031】変色性: 耐光促進試験機(キセノン型ウエザーメーター)により25時間試験後の色差ΔEを色差計により測定した。ΔEの値が大きいほど、変色が大きい。

○: ΔEが0.1以上0.6未満

△: ΔEが0.6以上1.1未満

×: ΔEが1.1以上

【0032】抗菌性: 抗菌製品の抗菌力評価試験法(抗菌製品技術協議会)で制定された方法に準拠して評価した。

試験方法: フィルム密着法

評価菌種: 大腸菌および黄色ブドウ球菌

菌液接触時間: 24時間

評価: 抗菌剤添加樹脂成形品に菌液を接種し、フィルムでカバーして24時間後の菌数を測定する。

○: 接種菌数からの減少率が1/100以上

△: 接種菌数からの減少率が1/10以上、1/100未満

×: 接種菌数からの減少率が1/10未満

【0033】比較例1~7

表1に記載の割合で樹脂(A)、抗菌剤(B)~(D)を配合した以外は、実施例1~8と同様に操作し、得られた抗菌性樹脂組成物の物性を実施例1~8と同様に測定・評価した。結果を表1に示す。

【0034】

【表1】

30

40

(5)

7			8															
			比較例							実施例								
			1	2	3	4	5	6	7	1	2	3	4	5	6	7	8	
組成物	A	PP樹脂	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	
		(Ag0.1) 2μm	-	1.0	-	-	-	-	-	0.5	-	-	-	0.5	-	-	-	
		(Ag0.1) 5μm	-	-	1.0	-	-	-	-	-	0.5	-	-	-	0.5	-	-	
		(Ag2.0) 2μm	-	-	-	1.0	-	-	-	-	-	0.5	-	-	-	0.5	-	
		(Ag2.0) 5μm	-	-	-	-	1.0	-	-	-	-	-	0.5	-	-	-	0.5	
	B	リン酸シリコン系	-	-	-	-	-	1.0	-	0.5	0.5	0.5	0.5	-	-	-	-	
		ガラス系	-	-	-	-	-	-	1.0	-	-	-	-	0.5	0.5	0.5	0.5	
		分散性	○	○	○	○	○	△	×	○	○	○	○	○	○	○	○	
性	変色性	○	△	○	×	△	○	△	○	○	○	○	○	○	○	○		
	抗菌性	×	△	△	○	○	△	○	○	○	○	○	○	○	○	○		

B*:ゼオライト系

【0035】表1の実施例1～8と比較例1～9との対比から明らかな如く、抗菌剤(B)と(C)または抗菌剤(B)と(D)を併用することにより、それぞれを単独で用いた場合よりも、分散性が良好で、変色がなく、かつ抗菌性に優れた樹脂組成物が得られることが分かる。

【0036】

【発明の効果】以上のように、本発明の抗菌性樹脂組成物は、特定の2種の抗菌剤を併用することにより、分散性、耐変色性及び抗菌性が共に優れており、文房具、日用品、家電製品、建築資材、繊維製品などの抗菌化に有用である。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁷

C 0 8 L 23/00
23/12

識別記号

F I

C 0 8 L 23/00
23/12

テ-マ-ト(参考)

Fターム(参考) 2D005 FA00

4J002 BB011 BC021 BD121 BE001
BG001 BN151 CB001 CC031
CC161 CC181 CD001 CF001
CF211 CG001 CK021 CL001
DA076 DA106 DH048 DJ007
FB077 FD010 GB01 GC00
GE00